

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C11D 3/395, 3/42, 17/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/32733</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 8. Juni 2000 (08.06.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/08918 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 20. November 1999 (20.11.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 55 329.3 1. Dezember 1998 (01.12.98) DE <b>(71) Anmelder:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). <b>(72) Erfinder:</b> OSSET HERNANDEZ, Miguel; Tamarit, 140 2-2, E-08015 Barcelona (ES). MENDOZA CRUZ, Mercedes; C/Mallorca, 499-503, 1-6a, E-08013 Barcelona (ES). JIMENEZ CARRILLO, Lidia; Menendez Pelayo, 19, 1-4, E-08222 Terrassa (ES).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> ACTIVATED CHLORINE-CONTAINING PREPARATIONS WITH STABILIZED OPTICAL BRIGHTENING AGENTS <b>(54) Bezeichnung:</b> AKTIVCHLORHALTIGE ZUBEREITUNGEN MIT STABILISIERTEN OPTISCHEN AUFHELLERN <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to activated chlorine-containing preparations with a content in optical brightening agents. The inventive preparations are characterized in that the optical brightening agents are present in the preparation in microencapsulated form.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Vorgeschlagen werden aktivchlorhaltige Zubereitungen mit einem Gehalt an optischen Aufhellern, die sich dadurch auszeichnen, daß die optischen Aufheller in mikroverkapselter Form vorliegen.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

---

## Aktivchlorhaltige Zubereitungen mit stabilisierten optischen Aufhellern

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Bleich- und Desinfektionsmittel und betrifft aktivchlorhaltige Zubereitungen, die optische Aufheller in einer Mikroverkapselung enthalten.

### Stand der Technik

In den Mittelmeerländern, aber auch in den Vereinigten Staaten dominiert nach wie vor die Kaltwäsche von Textilien. Dies führt dazu, daß konventionelle Bleichmittel, wie z.B. Perborate oder Percarbonate kaum zur Anwendung gelangen, da sie bei Temperaturen um 20°C noch keine besondere Aktivität entfalten. Der Waschflotte werden daher üblicherweise flüssige Bleichmittel zugesetzt, bei denen es sich in der Regel um tensidische Zubereitungen mit einem Gehalt von bis zu 10 Gew.-% Hypochlorit handelt; vergleichbare Mittel werden auch zur Reinigung und Desinfektion von harten Oberflächen eingesetzt. Eine Übersicht zu Hypochloritlaugen findet sich beispielsweise von J.Josa und M.Osset in *Jorn.Com.Esp.Deterg.* 27, 213 (1997).

Um einer Vergilbung der Wäsche entgegenzuwirken, setzt man den Bleichmitteln optische Aufheller zu, die auf die Fasern aufziehen und dann unsichtbare UV-Strahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln. Das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht wird als schwach bläuliche Fluoreszenz wieder abgestrahlt, also in der Komplementärfarbe der Vergilbung. Bei den optischen Aufhellern handelt es sich in der Regel um Farbstoffe, die in chlorhaltiger Umgebung leicht oxidiert werden und dann ihre Eigenschaften verlieren. Bleichlaugen, die diese Weißtöner enthalten, sind was das Leistungsvermögen dieser Komponente betrifft, daher nur begrenzt lagerfähig. Die Aufgabe der Erfindung hat darin bestanden, eine möglichst einfache technische Lösung für das geschilderte Problem zur Verfügung zu stellen.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind aktivchlorhaltige Zubereitungen mit einem Gehalt an optischen Aufhellern, welche sich dadurch auszeichnen, daß die optischen Aufheller in mikroverkapselter Form vorliegen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich aktivchlorhaltige Bleich- und Desinfektionsmittel dann mit ansonsten nicht chlorstabilen optischen Aufhellern formulieren lassen, wenn man diese in mikroverkapselter Form einsetzt. Die Mikrokapseln sind in den erfindungsgemäßen flüssigen Mitteln chemisch und physikalisch, insbesondere räumlich, stabil, d.h. im Mittel tritt weder eine Zersetzung noch ein Absetzen der Mikrokapseln auf. Auf diese Weise lassen sich Bleich- und Desinfektionsmittel unter praktisch freier Auswahl an optischen Aufhellern herstellen.

### Alkalihypochlorite und Alkalihydroxide

Die erfindungsgemäßen Bleichmittel enthalten als Aktivchlorquelle üblicherweise Alkalihypochlorite, vorzugsweise Lithium-, Kalium- und insbesondere Natriumhypochlorit. Die Hypochlorite können in Mengen von 0,5 bis 10, vorzugsweise 3,0 bis 7,0 und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt werden. Üblicherweise sind die Bleichmittel alkalisch (pH 12,5 bis 14) eingestellt und enthalten zu diesem Zweck Alkalihydroxide, wie beispielsweise Natrium- und/oder Kaliumhydroxid in Mengen - bezogen auf die Mittel - von 0,5 bis 2 und vorzugsweise von 0,7 bis 1,2 Gew.-%.

### Mikrokapseln

Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden Aggregate verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle, insbesondere einer Hülle aus Polymer(en), umschlossen ist. Üblicherweise handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Die mikroskopisch kleinen Kapseln, auch Nanokapseln genannt, lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Bevorzugt sind einkernige Mikrokapseln mit einer

kontinuierlichen Hülle. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürlich Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide wie Stärke oder Dextran, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

Die Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig. Ihr Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung kann je nach den in ihrem Inneren enthaltenen optischen Aufhellern und der Anwendung zwischen 10 nm (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 10 mm liegen. Bevorzugt sind sichtbare Mikrokapseln mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 mm bis 7 mm, insbesondere von 0,4 mm bis 5 mm. Nicht mehr mit bloßem Auge wahrnehmbare Mikrokapseln haben vorzugsweise einen Durchmesser im Bereich von 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm. Die Mikrokapseln sind nach im Stand der Technik bekannten Verfahren zugänglich, wobei der Koazervation und der Grenzflächenpolymerisation die größte Bedeutung zukommt. Als Mikrokapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotenen tensidstabilen Mikrokapseln einsetzen, beispielsweise die Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) *Hallcrest Microcapsules* (Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (maritimes Collagen), *Lipotec Millicapseln* (Alginsäure, Agar-Agar), *Induchem Unispheres* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), *Unicerin C30* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), *Kobo Glycospheres* (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), *Softspheres* (modifiziertes Agar-Agar) und *Kuhs Probiol Nanospheres* (Phospholipide).

Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Mikrokapseln erfolgt üblicherweise während der Anwendung der sie enthaltenden Zubereitungen durch Zerstörung der Hülle infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung. Vorzugsweise erfolgt die Freisetzung bei den üblicherweise unverdünnt eingesetzten Bleichmitteln durch mechanische Einwirkung, insbesondere durch mechanische Kräfte, denen die Mikrokapseln beim Dosieren, Umpumpen oder Schleudern in der Waschmaschine oder beim Reinigen und Desinfizieren harter Oberflächen ausgesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel gleiche oder verschiedene Mikrokapseln in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%.

### Optische Aufheller

Bei den optischen Aufhellern, die im Sinne der Erfindung in mikroverkapselter Form zum Einsatz gelangen, handelt es sich vorzugsweise solche, die in aktivchlorhaltigen Zubereitungen ansonsten nicht stabil sind. Typische Beispiele für geeignete optische Aufheller sind Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z.B. Derivate der 4,4'-Diamino-2,2'-stilben-disulfonsäure (Flavonsäure), wie insbesondere die Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls, Methylumbelliferon, Cumarin, Dihydrochinolinon, 1,3-Diarylpyrazolin, Naphthalsäureamid, über CH=CH-Bindungen verknüpfte Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme, durch Heterocyclen substituierte Pyrenderivate und dergleichen. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Bevorzugt ist das Kalisalz der 4,4'-bis-(1,2,3-Triazolyl)-(2-)-Stilbin-2,2-sulfonsäure, das unter der Marke Phorwite® BHC 766 vertrieben wird. In der Regel enthalten die Mikrokapseln die optischen Aufheller in Mengen von 1 bis 75, vorzugsweise 10 bis 60 und insbesondere 25 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Kapselgewicht. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Mikrokapseln außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 1 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 3 Gew.-%, auch geringe Mengen eines blauen Farbstoffs enthalten. Besonders bevorzugte Aufheller bzw. Farbstoffe sind Naphthotriazolstilbensulfonsäure, beispielsweise in Form ihres Natrium-Salzes (Tinopal® RBS 200), sowie Tetrabenzotetraazaporphin (Tinolux® BBS), Distyrylbiphenylbis(triazinylamino)stilben-disulfonsäure (Tinopal® CDS-X), und insbesondere 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)biphenyl-di-Natrium-Salz (Tinopal® CBS-X, Handelsprodukte der Ciba).

### Sequestriermittel

Werden die Zubereitungen zur Behandlung von Textilien eingesetzt, empfiehlt es sich, ihnen Elektrolyte zuzusetzen, die als Sequestriermittel für Schwermetallionen dienen und damit einer Vergilbung der Wäsche entgegenwirken. Für diesen Zweck eignen sich beispielsweise Silicate, Phosphonsäuren bzw. Phosphonate, Polyacrylsäureverbindungen, Alkalicarbonate wie Natriumcarbonat, Ligninsulfonate sowie Mischungen der genannten Elektrolyte. Die Einsatzmenge der Sequestriermittel beträgt in Summe üblicherweise 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 und insbesondere 0,5 bis 1,0 Gew.-% - bezogen auf die Mittel.

Unter **Silicaten** sind im Sinne der Erfindung Salze und Ester der Orthokieselsäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$  und deren Eigenkondensationsprodukten zu verstehen. Demzufolge können als Silicate beispielsweise die folgenden kristallinen Stoffe eingesetzt werden:

- (a) Neosilicate (Inselsilicate), wie beispielsweise Phenakit, Olivin und Zirkon;
- (b) Sorosilicate (Gruppensilicate), wie beispielsweise Thortveitit und Hemimorphit;
- (c) Cyclosilicate (Ringsilicate), wie beispielsweise Benitoid, Axinit, Beryll, Milarit, Osumilith oder Eu-dialyth;
- (d) Inosilicate (Ketten- und Bandsilicate), wie beispielsweise Metasilicate (z.B. Diopsid) oder Amphibole (z.B. Tremolit);
- (e) Phyllosilicate (Blatt- und Schichsilicate), wie beispielsweise Talk, Kaolinit oder Glimmer (z.B. Muscovit);
- (f) Tectosilicate (Gerüstsilicate), wie beispielsweise Feldspäte und Zeolithe sowie Clathrasile oder Dodecasile (z.B. Melanophlogit), Thaumazit und Neptunit.

Im Gegensatz zu den geordneten kristallinen Silicaten werden vorzugsweise silicatische Gläser wie z.B. Natron- oder Kaliwasserglas eingesetzt. Diese können natürlicher Herkunft (z.B. Montmorillonit) oder synthetisch hergestellt worden sein. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können auch Alumosilicate verwendet werden. Typische Beispiele für Alkali- bzw. Erdalkalisilicate stellen Natrium- und/oder Kaliumsilicate mit einem Modul im Bereich von 1,0 bis 3,0 und vorzugsweise 1,5 bis 2,0 dar.

Unter **Phosphonsäuren** werden organische Derivate der Säure  $\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$  verstanden; **Phosphonate** stellen die Salze und Ester dieser Phosphonsäuren dar. Die vorzugsweise in Betracht kommenden organischen Phosphonsäuren bzw. Phosphonate stellen bekannte chemische Verbindungen dar, die sich beispielsweise über den Weg der Michaelis-Arbuzov-Reaktion herstellen lassen. Sie folgen beispielsweise der Formel (I),



in der  $\text{R}^1$  für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 2 bis 18 und insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  für Wasserstoff, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium und/oder Alkanolammonium oder einen

gegebenenfalls substituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 2 bis 18 und insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind gegebenenfalls hydroxy-, nitrilo- und/oder aminosubstituierte Phosphonsäuren wie etwa Ethylphosphonsäure, Nitrilotris(methylenphosphonsäure), 1-Amino- bzw. 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Aminoxidphosphonsäuren eingesetzt, die der Formel (II) folgen,



in der  $\text{R}^3$  für Wasserstoff, eine  $(\text{CH}_2)_m(\text{CHCH}_3)_n\text{NH}_2\text{O}$ -Gruppe oder ein Alkalimetall,  $m$  für Zahlen von 1 bis 4 und  $n$  für 0 oder 1 steht. Aminoxidphosphonsäuren stellen Builder bzw. Sequestrierungsmittel dar, die beispielsweise von der Firma Bozetto/IT unter der Marke Sequion® vertrieben werden. Zu ihrer Herstellung geht man von Aminophosphonsäuren aus, die zum Aminoxid umgesetzt werden. Im Sinne der Erfindung können sowohl Mono- als auch Diaminoxide in Form der Phosphonsäuren bzw. deren Salze eingesetzt werden, die der Formel (II) folgen. Vorzugsweise werden Aminoxidphosphonsäuren eingesetzt, in denen  $\text{R}^3$  für Wasserstoff,  $m$  für 3 und  $n$  für 0 steht (Aminoxid auf Basis von Aminotri-methylenphosphonsäure).

Unter **Polyacrylsäureverbindungen** versteht man Homopolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure bzw. deren Ester. Neben den Säuren können auch Ester der Säuren mit Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen polymerisiert werden. Polyacrylsäureverbindungen mit besonders vorteilhafter stabilisierender Wirkung liegen als Alkalisalze vor und weisen ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 10.000 und insbesondere 4.000 bis 6.000 Dalton auf. Als ein modifiziertes Polyacrylat kommt ebenfalls Norasol® 470 N (Rohm & Haas / DE), ein Polyphosphonoacrylat mit einem Molekulargewicht von 3.500 Dalton, in Frage.

#### Verdickungsmittel

Die Verwendung von Elektrolyten stellt eine sehr einfache und kostengünstige Möglichkeit der Viskositätseinstellung dar. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird jedoch auf organische Verdickungsmittel zurückgegriffen, bei denen es sich beispielsweise um Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester

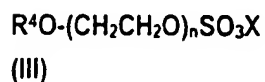


von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tonerden, wie beispielsweise Laponite® von Southern Clay Products oder Zeothix® von Huber, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside handeln kann, welche man den Mitteln in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% zusetzen kann.

### Tenside

Zur Unterstützung der Reinigungsleistung können die Zubereitungen weiterhin chlorstabile Tenside, wie beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Xylolsulfonate, Sarcosinate, Tauride, Isethionate, Sulfosuccinate, Betaine, Zuckerester, Fettalkoholpolyglycolether und Fettsäure-N-alkyl-glucamide enthalten. Vorzugsweise werden allerdings Alkylethersulfate, Ethercarboxylate, Aminoxide, Alk(en)yloligoglykoside oder Fettsäuresalze eingesetzt. Die Summe aller Tenside – bezogen auf die Zubereitungen – macht dabei in der Regel 1 bis 15 und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% aus.

Alkylethersulfate stellen anionische Tenside dar, die man durch Sulfatierung von Alkylpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation erhalten kann. Die im Sinne der Erfindung in Betracht kommenden Alkylethersulfate folgen der Formel (III),



in der  $R^4$  für einen Alkylrest mit 12 bis 18, insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen,  $n$  für Zahlen 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 und  $X$  für Natrium oder Kalium steht. Typische Beispiele sind die Natriumsalze von Sulfaten des  $C_{12/14}$ -Kokosalkohol+2, +2,3- und +3-EO-Adduktes. Die Alkylethersulfate können eine konventionelle oder eingengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden die Alkylethersulfate in Mengen von 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – eingesetzt.

Ethercarboxylate bzw. Ethercarbonsäuren genügen im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise der Formel (IV),



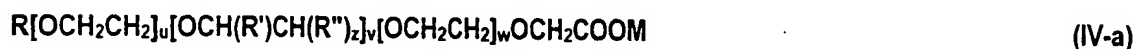
- in der R ein Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen ist,  
 u, v gleiche oder verschiedene Zahlen von 0 bis 30 sind, wobei  $u = 0$  ist, wenn  $v = 0$  ist,  
 w eine Zahl von 1 bis 30 ist, wobei die Summe  $u + v + w \leq 30$  ist,  
 x, y, z unabhängig voneinander die Zahlen 0 oder 1 sind,  
 R', R" unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind, wobei die Summe  $x + y + z > 0$  ist, wenn  $R' = R'' = H$  ist,  
 M ein Alkali- oder Erdalkalimetall (= Ethercarboxylat) oder Wasserstoff (= Ethercarbon-säure) ist.

Ethercarboxylate der Formel (IV) sind durch Alkoxylierung von Alkoholen ROH mit Ethylenoxid als einzigem Alkoxid oder mit mehreren Alkoxiden und anschließende Oxidation erhältlich. Die Summe  $u + v + w$  stellt hierbei den Gesamtalkoxylierungsgrad des Ethercarboxylats dar. Während die Zahlen u, v und w sowie der Gesamtalkoxylierungsgrad auf molekularer Ebene nur ganze Zahlen einschließlich Null sein können, so sind sie auf makroskopischer Ebene Mittelwerte in Form gebrochener Zahlen.

In Formel (IV) ist

- R geradkettig oder verzweigt, acyclisch oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch oder aromatisch, vorzugsweise ein geradkettiger oder verzweigter, acyclischer  $C_{6-22}$ -Alkyl- oder Alkenylrest oder ein  $C_{1-22}$ -Alkyl-phenylrest, insbesondere ein  $C_{8-18}$ -Alkyl- oder Alkenylrest oder ein  $C_{4-16}$ -Alkyl-phenylrest, besonders bevorzugt ein  $C_{10-16}$ -Alkylrest,  
 u, v, w in der Summe  $u + v + w$  vorzugsweise eine Zahl von 2 bis 20, insbesondere 3 bis 17 und besonders bevorzugt 5 bis 15,  
 x, y, z in der Summe  $x + y + z$  vorzugsweise nicht größer als 2, insbesondere nicht größer als 1 und besonders bevorzugt gleich 0,  
 R', R" vorzugsweise Wasserstoff (= R'), Methyl (= R") oder Methyl (= R'), Wasserstoff (= R") und  
 M insbesondere Lithium, Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium, von denen Kalium und besonders Natrium bevorzugt sind.

Bevorzugte Ethercarboxylate sind Mischaddukte von Propylenoxid ( $v > 0$ ;  $x = y = z = 0$ ;  $R' = H$ ,  $R'' = Me$  oder  $R' = Me$ ,  $R'' = H$ ) und Ethylenoxid ( $u = 0$  oder  $u > 0$ ) der Formel (IV-a),



insbesondere solche mit  $u = 0$ ,  $R' = Me$  und  $R'' = H$  gemäß Formel (IV-b):



Da die erfindungsgemäßen Rezepturen stark alkalisch eingestellt sind, können anstelle der Ethercarboxylate auch die Ethercarbonsäuren ( $M = H$ ) eingesetzt werden, die beim Eintragen in die Mischung *in situ* neutralisiert werden. Geeignete Ethercarboxylate bzw. Ethercarbonsäuren sind dementsprechend beispielsweise die folgenden mit ihrem INCI-Namen bezeichneten Vertreter (INCI: Nomenklatur für Grundstoffe gemäß dem *International Cosmetic Ingredient Dictionary* 7th Edition herausgegeben von *The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association Inc.* (CTFA) Washington, D.C., USA): Butoxynol-5 Carboxylic Acid, Butoxynol-19 Carboxylic Acid, Capryleth-4 Carboxylic Acid, Capryleth-6 Carboxylic Acid, Capryleth-9 Carboxylic Acid, Ceteareth-25 Carboxylic Acid, Coceth-7 Carboxylic Acid, C9-11 Pareth-6 Carboxylic Acid, C11-15 Pareth-7 Carboxylic Acid, C12-13 Pareth-5 Carboxylic Acid, C12-13 Pareth-8 Carboxylic Acid, C12-13 Pareth-12 Carboxylic Acid, C12-15 Pareth-7 Carboxylic Acid, C12-15 Pareth-8 Carboxylic Acid, C14-15 Pareth-8 Carboxylic Acid, Deceth-7 Carboxylic Acid, Laureth-3 Carboxylic Acid, Laureth-4 Carboxylic Acid, Laureth-5 Carboxylic Acid, Laureth-6 Carboxylic Acid, Laureth-8 Carboxylic Acid, Laureth-10 Carboxylic Acid, Laureth-11 Carboxylic Acid, Laureth-12 Carboxylic Acid, Laureth-13 Carboxylic Acid, Laureth-14 Carboxylic Acid, Laureth-17 Carboxylic Acid, Magnesium Laureth-11 Carboxylate, Sodium-PPG-6-Laureth-6-Carboxylate, Sodium-PPG-8-Steareth-7 Carboxylate, Myreth-3 Carboxylic Acid, Myreth-5 Carboxylic Acid, Nonoxynol-5 Carboxylic Acid, Nonoxynol-8 Carboxylic Acid, Nonoxynol-10 Carboxylic Acid, Octeth-3 Carboxylic Acid, Octoxynol-20 Carboxylic Acid, Oleth-3 Carboxylic Acid, Oleth-6 Carboxylic Acid, Oleth-10 Carboxylic Acid, PPG-3-Deceth-2 Carboxylic Acid, Sodium Capryleth-2 Carboxylate, Sodium Capryleth-9 Carboxylate, Sodium Ceteth-13 Carboxylate, Sodium C9-11 Pareth-6 Carboxylate, Sodium C11-15 Pareth-7 Carboxylate, Sodium C12-13 Pareth-5 Carboxylate, Sodium C12-13 Pareth-8 Carboxylate, Sodium C12-13 Pareth-12 Carboxylate, Sodium C12-15 Pareth-6 Carboxylate, Sodium C12-15 Pareth-7 Carboxylate, Sodium C12-15 Pareth-8 Carboxylate, Sodium C14-15 Pareth-8 Carboxylate, Sodium Deceth-2 Carboxylate, Sodium Hexeth-4 Carboxylate, Sodium Isosteareth-6 Carboxylate, Sodium Isosteareth-11 Carboxylate, Sodium Laureth-3 Carboxylate, Sodium Laureth-4 Carboxylate, Sodium Laureth-5 Carboxylate, Sodium Laureth-6 Carboxylate, Sodium Laureth-8 Carboxylate, Sodium Laureth-11 Carboxylate, Sodium Laureth-12 Carboxylate, Sodium Laureth-13 Carboxylate, Sodium Laureth-14 Carboxylate, Sodium Laureth-17 Carboxylate, Sodium Trideceth-3 Carboxylate, Sodium Trideceth-6 Carboxylate, Sodium Trideceth-7 Carboxylate, Sodium Trideceth-8 Carboxylate, Sodium Trideceth-12 Carboxylate, Sodium Undeceth-5 Carboxylate, Trideceth-3 Carboxylic Acid, Trideceth-4 Carboxylic Acid, Trideceth-7 Carboxylic Acid, Trideceth-15 Carboxylic Acid, Trideceth-19 Carboxylic Acid, Undeceth-5 Carboxylic Acid.

Besonders bevorzugte Ethercarboxylate sind die Ethoxylate ( $u = v = 0$ ) der Formel (IV-c),

mitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie bei der Druckspaltung technischer Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden Salze technischer Kokos- oder Talgfettsäuren eingesetzt. Da die erfindungsgemäßen Rezepturen stark alkalisch eingestellt sind, können anstelle der Salze auch die Fettsäuren eingesetzt werden, die beim Eintragen in die Mischung in situ neutralisiert werden. Vorzugsweise enthalten diejenigen erfindungsgemäßen Mittel als fakultative Komponente Fettsäuresalze, bei denen eine besondere Schaumarmut erwünscht ist. Vorzugsweise werden die Seifen in Mengen von 1,5 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – eingesetzt.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel sind in der Regel wäßrig mit einem nicht-wäßrigen Anteil von vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% sowie insbesondere 8 bis 15 Gew.-% und eignen sich besonders für die Behandlung von textilen Flächengebilden, wie beispielsweise Garnen, Stoffbahnen und insbesondere Textilien. Üblicherweise erfolgt ihre Anwendung bei niedrigen Temperaturen, d.h. im Bereich der Kaltwäsche (ca. 15 bis 25°C). Die Mittel zeichnen sich nicht nur durch eine ausgezeichnete Fleckentfernung aus, sondern verhindern zuverlässig die Ablagerung von Kalk- und Metallsuren auf den Fasern und beugen somit auch der Verkrustung und Vergilbung vor. Obschon die eigentliche Verwendung der Mittel auf die Entfernung von Flecken bei der Wäsche gerichtet ist, eignen sie sich grundsätzlich auch für andere Zwecke, in denen Hypochloritlösungen Anwendung finden, beispielsweise für die Reinigung und Desinfektion harter Oberflächen.

Darüber hinaus können die Mittel Duftstoffe, Farbstoffe und Pigmente in Mengen von insgesamt 0,01 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten. Typische Beispiele für geeignete aktivchlorstabile Duftstoffe sind: Citronellol (3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol), Dimethyloctanol (3,7-Dimethyloctanol-1), Hydroxycitronellol (3,7-Dimethyloctane-1,7-diol), Mugol (3,7-Dimethyl-4,6-octatrien-3-ol), Myrcenol (2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol), Tetrahydromyrcenol (THM, 2,6-Dimethyloctan-2-ol), Terpinolen (p-Mentho-1,4(8)-dien), Ethyl-2-methylbutyrat, Phenylpropylalkohol, Galaxolid (1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopental-2-benzopyran, Tonalid (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetrahydronaphthalin), Rosenoxid, Linaloloxid, 2,6-Dimethyl-3-octanol, Tetrahydroethylinalool, Tetrahydroethylinalylacetat, o-sec-Butylcyclohexylacetat und Isolonediphoreneepoxid sowie Isoborneal, Dihydroterpenöl, Isobornylacetat, Dihydroterpenylacetat). Weitere geeignete Duftstoffe sind die in der Europäischen Patentanmeldung EP 0622451 A1 (Procter & Gamble) in den Spalten 3 und 4 genannten Stoffe. Als Farbpigmente kommen u.a. grü-

ne Chlorophthalocyanine (Pigmosol® Green, Hostaphine® Green) oder gelbes Solar Yellow BG 300 (Sandoz) in Frage. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt mittels Umrühren. Gegebenenfalls kann das erhaltene Produkt zur Abtrennung von Fremdkörpern und/oder Agglomeraten dekantiert oder filtriert werden. Die Mittel weisen zudem eine Viskosität - gemessen bei 20°C in einem Brookfield-Viskosimeter (spindel 1, 10 Upm) - oberhalb von 100, vorzugsweise oberhalb von 200 mPas auf.

## Beispiele

---

Verschiedene Hypochloritlösungen wurden zum einen mit Tinopal® CBS-X-Kapseln und zum anderen mit dem reinen optischen Aufheller versetzt, in dunkle Flaschen abgefüllt und bei 25°C gelagert. Jeweils 100 ml der Mittel wurden sofort nach der Herstellung sowie nach 2- bzw. 4-wöchiger Lagerung zunächst optisch beurteilt, dann in Bechergläser abgefüllt und mittels eines Magnetrührers 1 min bei schwacher Rührleistung behandelt. Anschließend wurde verschmutztes Gewebe mit den Bleichmittellösungen behandelt. Die Vergilbung des Gewebes wurde photometrisch bestimmt, wobei der Ausgangswert des verschmutzten Gewebes als Standard (100 %) diente. Die Wasserhärte der Flotte betrug 1000 ppm  $\text{CaCl}_2$ . Das Flottenverhältnis (Gewebe : Wasser) lag bei 1 : 50, die Einwirkzeit betrug 30 min bei einer Temperatur von 40°C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Beispiele 1 bis 3 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich.

**Tabelle 1****Zusammensetzung der Bleichmittel und textile Vergilbung**

Zusammensetzung	1	2	3	V1	V2
Natriumhypochlorit	4,0	1,0	4,0	4,0	4,0
Natriumhydroxid	0,7	1,0	0,9	0,7	0,9
Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Na-Salz	-	2,0	1,0	-	1,0
Lauryldimethylaminoxid	-	1,0	-	-	2,0
Natriumsilicat <sup>1)</sup>	0,95	0,1	-	0,95	-
Aminoxidphosphonsäure <sup>2)</sup>	0,1	-	-	0,1	-
Polyacrylat <sup>3)</sup>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Polyacrylat <sup>4)</sup>	0,05	-	-	0,05	-
Mikrokapsel (Lipotec) <sup>5)</sup>	0,3	0,3	0,3	-	-
THM	-	0,02	-	-	0,02
Tinopal® CBS-X	-	-	-	0,3	0,3
Wasser	ad 100				
Vergilbung [%-rel.]					
- sofort	65	66	65	58	59
- nach 2 Wochen Lagerung	66	68	68	68	71
- nach 4 Wochen Lagerung	68	70	70	81	83
Optischer Eindruck	homogen	homogen	homogen	klar	klar

1) Modul 2,0; 2) Sequion® (Fa.Bozetto); 3) Carbopol 497 (Fa.Goodrich); 4) Norasol® LMW 45 N (Natriumsalz, MW = 4.500, Fa.NorsoHaas); 5) Beladung: 90 Gew.-% Tinopal® CBS-X (4,4'-Bis(2-sulfostyrol)biphenyl-di-Natrium-Salz), Hüllmaterial : Natriumalginat

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen mit dem mikroverkapselten optischen Aufheller sind auch nach 4-wöchiger Lagerung homogen, d.h. die Kapseln haben sich nicht abgesetzt. Während die Vergleichsrezepturen trotz 30 % höheren Gehaltes an Tinopal® CBS-X schon nach 2 Wochen infolge chemischer Zersetzung des optischen Aufhellers in ihrem Leistungsvermögen deutlich nachlassen, wird bei mechanischer Beanspruchung der erfindungsgemäßen Zubereitungen auch nach Lagerung eine hinreichende Menge optischer Aufheller freigesetzt. Demzufolge erweist sich die Mikroverkapselung als geeignet, die chemische Zersetzung zu verhindern.



**Patentansprüche**

---

1. Aktivchlorhaltige Zubereitungen mit einem Gehalt an optischen Aufhellern, **dadurch gekennzeichnet**, daß die optischen Aufheller in mikroverkapselter Form vorliegen.
2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie – bezogen auf die Mittel – 0,5 bis 10 Gew.-% Alkalihypochlorite enthalten.
3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie – bezogen auf die Mittel – 0,5 bis 2 Gew.-% Alkalihydroxide enthalten.
4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie – bezogen auf die Mittel – 0,1 bis 10 Gew.-% Mikrokapseln mit einem Gehalt an optischen Aufhellern enthalten.
5. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Mikrokapseln enthalten, deren Hüllsubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Gummi arabicum, Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure, Alginaten, Fetten, Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithin, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysacchariden, Cellulosen, Celluloseestern, Celluloseethern, Stärkeethern, Stärkeestern, Polyacrylaten, Polyamiden, Polyvinylalkoholen und Polyvinylpyrrolidon.
6. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Mikrokapseln enthalten, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung 0,01 bis 10.000 µm beträgt.
7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Mikrokapseln enthalten, die – bezogen auf das Gewicht der Kapseln – 1 bis 95 Gew.-% optische Aufheller enthalten.
8. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weiterhin Sequestriermittel enthalten.
9. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weiterhin Verdickungsmittel enthalten.

10. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Brookfield-Viskosität oberhalb von 100 mPas aufweisen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08918

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/395 C11D3/42 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 666 680 A (BRIGGS) 30 May 1972 (1972-05-30) the whole document ---	1-4,6,7
X	US 3 655 566 A (ROBINSON ET. AL.) 11 April 1972 (1972-04-11) the whole document ---	1-7
X	US 4 708 816 A (CHANG ET. AL.) 24 November 1987 (1987-11-24) column 1, line 16 - line 21 examples column 2, line 25 -column 3, line 43 ---	1-3,5-7
A	US 4 623 476 A (NAYAR ET. AL.) 18 November 1986 (1986-11-18) column 7, line 50 -column 8, line 63 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 February 2000

Date of mailing of the international search report

15/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

\* Authorized officer

Ketterer, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. les Aktenzeichen

PCT/EP 99/08918

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3666680 A	30-05-1972	KEINE	
US 3655566 A	11-04-1972	KEINE	
US 4708816 A	24-11-1987	CA 1253753 A ES 540197 A JP 60179500 A KR 9210647 B MX 164939 B	09-05-1989 01-06-1986 13-09-1985 12-12-1992 05-10-1992
US 4623476 A	18-11-1986	CA 1232410 A DE 3585293 A EP 0156438 A	09-02-1988 12-03-1992 02-10-1985
EP 0142883 A	29-05-1985	US 4526700 A AT 53402 T CA 1223104 A JP 1793946 C JP 4081640 B JP 60173099 A PH 20250 A	02-07-1985 15-06-1990 23-06-1987 14-10-1993 24-12-1992 06-09-1985 10-11-1985